

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-281805

(43)Date of publication of application : 10.10.2000

(51)Int.CI. C08J 5/18
C08J 3/24
// C08L 1:26
C08L 3:04
C08L 5:06

(21)Application number : 11-090959 (71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 31.03.1999 (72)Inventor : OGAWA KOZO

(54) ION-CROSSLINKING FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ion-crosslinking film excellent in biodegradability and recycling properties and excellent in film strength.

SOLUTION: This biodegradable ion cross-linking film is constituted of a polysaccharide having a carboxyl group and polyvalent metal ions for cross-linking the carboxyl groups. The equivalent ratio of the polyvalent metal ion to the carboxyl group is (0.061/1)–(0.11/1). The polysaccharide can be a water soluble polysaccharide and the polyvalent metal ion can be a divalent metal ion, etc. The ion cross-linking film is produced by casting and drying the mixture of a polysaccharide and a metal compound with water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-281805

(P2000-281805A)

(43)公開日 平成12年10月10日(2000.10.10)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 J 5/18
Z A B
3/24
// C 0 8 L 1:26
3:04

識別記号

F I
C 0 8 J 5/18
3/24

テ-マコ-ト(参考)

C E P 4 F 0 7 0
Z A B 4 F 0 7 1
C E P Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁) 最終頁に続ぐ

(21)出願番号 特願平11-90959

(22)出願日 平成11年3月31日(1999.3.31)

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 小川 宏▼蕨▲

大阪府八尾市安中町6丁目5番26号

(74)代理人 100090686

弁理士 銀田 充生

Fターム(参考) 4F070 AA01 AB03 AC17 AC18 AC19
AC20 AC42 AE08 GA10 GB06
GC02
4F071 AA08 AB13 AB16 AB22 AB24
AB25 AC09 AE02 AG05 BA02
BB02 BC01 BC17

(54)【発明の名称】イオン架橋フィルム及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】生分解性及びリサイクル性に優れ、かつフィルム強度に優れたイオン架橋フィルムを得る。

【解決手段】カルボキシル基を有する多糖類と、前記カルボキシル基を架橋する多価金属イオンとで生分解性のイオン架橋フィルムを構成する。前記カルボキシル基に対する前記多価金属イオンの当量比は、0.061/1~0.11/1である。前記多糖類は、水溶性多糖類などであってもよく、多価金属イオンは2価の金属イオンなどであってもよい。このようなイオン架橋フィルムは、カルボキシル基を有する多糖類と、水解離性金属化合物と、水との混合物をキャスティングし、乾燥させることにより製造できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】カルボキシル基を有する多糖類で構成されたフィルムであつて、前記カルボキシル基が多価金属イオンにより架橋されており、前記カルボキシル基に対する前記多価金属イオンの当量比が、0.061/1～0.11/1であるイオン架橋フィルム。

【請求項2】イオン架橋フィルムが生分解性である請求項1記載のイオン架橋フィルム。

【請求項3】多糖類が、水溶性多糖類である請求項1記載のイオン架橋フィルム。

【請求項4】多糖類が、ゲランガム、カルボキシル基含有セルロース、カルボキシル基含有デンプン、ペクチン酸、アルギン酸及びこれらの誘導体から選択された少なくとも一種である請求項1記載のイオン架橋フィルム。

【請求項5】多価金属イオンが2価の金属イオンである請求項1記載のイオン架橋フィルム。

【請求項6】カルボキシル基を有する多糖類と、水解離性多価金属化合物と、水との混合物をキャスティングし、乾燥させるイオン架橋フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、生分解性で、かつリサイクル可能なイオン架橋フィルム及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】合成高分子は、その化学的安定性のため、多方面（例えは、フィルム加工など）で利用されている。これらの合成高分子の多くは、自然界において分解されないため、その廃棄物は環境問題を引き起こす原因となっている。このような背景から、近年、自然との調和を考慮して、自然界において分解するプラスチック（生分解性プラスチック）の開発が注目されつつある。

【0003】生分解性プラスチックとして、天然高分子やその類似構造を有する合成高分子（多糖類など）などを用いた製品（例えは、プラスチックフィルムなど）が開発されている。しかし、このような高分子を、フィルム成形する場合には、強度（破断強度など）などの性質を付与するのが困難であるとともに、成形性も低い。

【0004】一方、強度を増加させたフィルムには、高分子架橋フィルムなどがある。しかし、架橋フィルムは、共有結合により架橋した高分子で構成されているため、生分解性が低い。また、再成形が困難であり、リサイクル性も低い。

【0005】イオン架橋により高分子を架橋させる方法が報告されている（Carbohydrate Polymers, Vol. 29, No. 1, p. p. 11-16, 1996）。この文献では、ゲランゲルを1又は2価カチオン（カルシウムカチオンなど）でイオン架橋し、ゲルの強度を改善しており、カチオンとゲランゲルが有するカルボキシル基との比（[カチオン] /

[COO⁻]) が0.5～1付近でゲルの強度が最大となることが記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従つて、本発明の目的は、生分解性及びリサイクル性に優れたイオン架橋フィルム及びその製造方法を提供することにある。

【0007】本発明の他の目的は、カルボキシル基含有多糖類に対する金属イオンの割合が少量であつてもフィルム強度に優れたイオン架橋フィルム及びその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討の結果、カルボキシル基含有多糖類に微量の金属化合物を添加するとフィルムの強度を大きく向上できることを見いだし、本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明のイオン架橋フィルムは、カルボキシル基を有する多糖類で構成され、前記カルボキシル基が多価金属イオンにより架橋されており、

20 前記カルボキシル基に対する前記多価金属イオンの当量比は、0.061/1～0.11/1である。また、前記イオン架橋フィルムは生分解性である。前記多糖類は、水溶性多糖類などであつてもよく、多価金属イオンは2価の金属イオンなどであつてもよい。

【0010】本発明には、カルボキシル基を有する多糖類と、水解離性又はイオン解離性多価金属化合物と、水との混合物をキャスティングし、乾燥させるイオン架橋フィルムの製造方法も含まれる。

【0011】なお、本明細書中、「水解離性金属化合物」とは、水又は水を含む水性溶媒に溶解して金属イオンを生じる化合物「イオン解離性金属化合物」を意味する。

【0012】

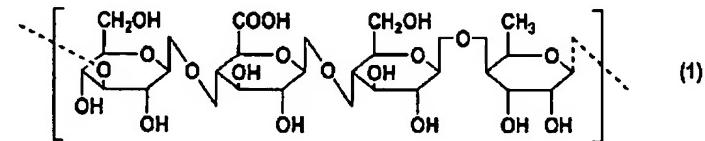
【発明の実施の形態】本発明のイオン架橋フィルムは、カルボキシル基を有する多糖類で構成されており、前記カルボキシル基は多価金属イオンにより架橋されている。そのため、前記イオン架橋フィルムは、高い生分解性を有する。また、イオン架橋しているため、加熱によりイオン結合を解除でき、加熱成形により容易にリサイクルできる。

【0013】前記多糖類としては、カルボキシル基を有する限り特に制限されず、種々のベース多糖類（ホモグリカン、ヘテログリカンなど）が使用できる。前記ホモグリカンとしては、グルカン（セルロース、デンプン、グリコーゲン、カラニン、ラミナラン、デキストランなど）、フルクタン（イヌリン、レバノンなど）、マンナン（ゾウゲヤシマンナンなど）、キシラン（イネワラのキシランなど）、ガラクトロン（ペクチン酸など）、マンヌロナン（アルギン酸など）、N-アセチルグルコサミン重合体（キチンなど）、及びこれらの誘導体などが

例示できる。前記ヘテログリカンとしては、ジヘテログリカン（グアラン、コンニャクのマンナン、ヘパリン、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸など）、トリヘテログリカン（ゲランガム、メスキットガム、ガッチャガムなどの植物粘質物、ゴム質、細菌多糖類など）、テトラヘテログリカン（アラビアゴムなどの粘質物、ゴム質、細菌多糖類など）、及びこれらの誘導体などが例示できる。

【0014】多糖類は、カルボキシル基の他に、例えば、 $-SO_3H$, $-OSO_3H$, $-H_2PO_4$ などのアニオン性基を有していてもよく、さらに、 $-NH_2$, $-CN$, $-OH$, $-NHCONH_2$, $-(OCH_2CH_2)-$ 、 $-NR_3X$ （ここで、Rはアルキル基、Xはハロゲン原子を示す）, SO_3NH_2CO- , $-N(SO_3H)-$ などの親水性基を有していてもよい。

【0015】前記カルボキシル基含有多糖類は、多くの場合、水溶性であり、水溶性多糖類が好ましい。前記多



【0017】このようなゲランガムは、優れたゲル化剤であるとともに、食品添加物として使用されており、安全性も高い。そのため、ゲランガムを含むフィルムは、特に有害な金属イオンにより架橋しない限り、生分解されても無害である。

【0018】前記カルボキシル基含有多糖類において、カルボキシル基の含有量は特に制限されず、例えば、無水グルコース基1単位当たり0.05~3（例えば、0.1~3）、好ましくは0.1~2程度の範囲から選択できる。

【0019】多糖類の平均重合度nは、10~20, 00（例えば、50~20, 000）、好ましくは10~20, 000（例えば、100~15, 000）、さらに好ましくは400~10, 000程度である。

【0020】多価金属イオンとしては、前記多糖類が有するカルボキシル基を架橋可能である限り特に制限されず、2~4価（特に、2~3価）程度、好ましくは2価の金属イオンが使用できる。前記金属イオンとしては、アルカリ土類金属（マグネシウムMg, カルシウムCa、ストロンチウムSr、バリウムBaなど）、周期表8族金属（鉄Fe、ルテニウムRuなど）、周期表11族金属（銅Cuなど）、周期表12族金属（亜鉛Znなど）、周期表13族金属（アルミニウムAlなど）などが例示できる。2価金属イオンとしては、 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} などが例示でき、3価金属イオンとしては、 Al^{3+} , Fe^{3+} などのイオンが例示できる。前記金属イオンは一種又は二種以上組み

糖類の具体例としては、ゲランガム、カルボキシル基含有セルロース [カルボキシメチル基含有セルロース（例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）、カルボキシメチルメチルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシプロピルセルロースなど）など]、カルボキシル基含有デンプン（カルボキシメチルデンプン（CMS）など）、ペクチン酸及びその誘導体（ペクチン酸ナトリウムなど）、アルギン酸及びその誘導体（アルギン酸ナトリウムなど）などが挙げられる。これらの多糖類は、一種又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの多糖類のうち、ゲランガムが好ましい。ゲランガムは、例えば、下記式(1)で表わされるユニットを有している。

【0016】

【化1】

合わせて使用できる。特に好ましい金属イオンは、 Mg^{2+} , Ca^{2+} などのアルカリ土類金属のカチオンであり、このような金属イオンを用いることにより、生分解性及び安全性の高いイオン架橋性フィルムを得ることができる。

【0021】前記多価金属イオンのイオン源である水解離性金属化合物としては、前記金属イオンを構成する金属の塩、例えば、ハロゲン化物（例えば、塩化マグネシウム、塩化カルシウムなどの塩化物）；無機酸塩、例えば、過ハロゲン酸塩（例えば、過塩素酸マグネシウム、過塩素酸カルシウムなどの過塩素酸塩など）、硫酸塩（例えば、マグネシウムスルホネート、カルシウムスルホネートなど）、硝酸塩（例えば、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウムなど）、リン酸塩（例えば、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウムなど）；有機酸塩、例えば、カルボン酸塩（例えば、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウムなどの酢酸塩など）などが挙げられる。これらの金属化合物は、単独又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの化合物のうち、前記金属の塩化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩などが好ましい。

【0022】なお、必要であれば、アルカリ金属イオン（リチウムイオン Li^+ , ナトリウムイオン Na^+ , カリウムイオン K^+ , セシウムイオン Cs^+ など）などの一価金属イオンを併用してもよい。

【0023】本発明のイオン架橋フィルムでは、多糖類が有するカルボキシル基に対する金属イオンの割合が微量であっても、フィルムの強度が高い。前記カルボキシ

ル基に対する前記多価金属イオンの当量比は、 $0.005/1 \sim 0.5/1$ 、好ましくは $0.01/1 \sim 0.1/1$ 程度である。

【0024】ゲランガムは、通常、カルシウムイオンなどの金属イオンを微量ながら含んでいる。この予め含有されている金属イオン及び添加した前記金属イオンの総量のカルボキシル基に対する当量比は、 $0.061/1 \sim 0.11/1$ 、好ましくは $0.062/1 \sim 0.1/1$ 程度である。さらに、前記当量比が $0.063/1 \sim 0.09/1$ 程度であっても、フィルムの引張り強度を大きく向上できる。なお、金属イオンの割合が多くなるとフィルム強度が低下し易くなる。なお、多糖類が予め金属成分を含んでいる場合、前記当量比となるように多価金属イオンを添加すればよい。

【0025】前記イオン架橋フィルムの膜厚は、例えば、 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度である。本発明のイオン架橋フィルムでは、多糖類のカルボキシル基が金属イオンにより架橋されているため、フィルムに強度を付与できると共に、加熱により軟化するため、成形や再成形が容易であり、リサイクル性に優れている。

【0026】前記イオン架橋フィルムには、生分解性及びリサイクル性を阻害しない範囲で、種々の添加剤（可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、充填剤、帯電防止剤、着色剤など）などを添加してもよい。特に、生分解性を向上させるためには、脂肪族ポリエステルなどの生分解性高分子を付加してもよく、アナターゼ型酸化チタンなどの光分解触媒などを添加してもよい。また、前記イオン架橋フィルムは、他のフィルムとの積層フィルムなどとして使用してもよい。

【0027】本発明の製造方法は、多糖類のカルボキシル基を前記金属イオンにより架橋し、フィルム状に成形できる限り、特に制限されず、慣用の方法、例えば、前記カルボキシル基を有する多糖類と、前記水解離性金属化合物と、水との混合物をキャスティングし、乾燥させる方法などにより行ってもよい。また、例えば、剥離性を有する基材などに、前記カルボキシル基含有多糖類及び金属イオンを含む水性混合液を、慣用の方法、例えば、ロールコーティー、エヤナイフコーティー、ブレードコーティー、ロッドコーティー、バーコーター、コンマコーティー、グラビアコーティーなどにより塗布又は流延し、乾燥させて基材から剥離することにより得てもよい。これらのフィルム成形法のうち、特に、キャスティング法〔溶液流延法（ドラム式、バンド式など）〕によりフィルム成形するのが好ましい。

【0028】キャスティングに用いるドープの溶媒としては、水単独で用いてもよく、多価金属イオンによるカルボキシル基の架橋を阻害しない範囲で、水に水混和性の有機溶媒を添加して用いてもよい。このような水混和性有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノ

ル、プロパンオール、ブタノールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類、セロソルブ類などが挙げられる。

【0029】ドープの濃度は、特に制限されず、例えば、多糖類濃度が $0.05 \sim 20$ 重量%、好ましくは $0.1 \sim 10$ 重量%（例えば、 $0.5 \sim 5$ 重量%）程度の範囲から選択できる。

【0030】

【発明の効果】本発明では、多糖類のカルボキシル基を10金属イオンで架橋しているので、イオン架橋フィルムに高い生分解性及びリサイクル性を付与できる。また、カルボキシル基に対する金属イオンの割合（当量比）が小さくとも、フィルム強度（引張り破断強度）を大きく向上できる。

【0031】

【実施例】以下に実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0032】なお、実施例及び比較例で得られたフィルムの各種特性の評価法は次の通りである。

【引張り破断強度】実施例及び比較例で得られたフィルムから試験片（縦 $80 \text{ mm} \times$ 横 $20 \text{ mm} \times$ 厚さ $60 \mu\text{m}$ ）を切り出し、インストロン材料試験機（インストロン社製）により下記の条件で、引張り試験を行い、引張り破断強度を測定した。

【0033】

チャック間距離： 35 mm

引張り速度： $1 \text{ mm}/\text{分}$

温度： $23 \pm 1^\circ\text{C}$

30 湿度： $50 \pm 5\%$

実施例

多糖類として、ゲランガム（大日本製薬（株）製、ケルコゲル（登録商標）（ジェランガム）、Ca含量： $5800 \mu\text{g}/\text{g}$ 、Mg含量： $1000 \mu\text{g}/\text{g}$ ）を用いた。前記ゲランガム中に含まれるカルシウム及びマグネシウムは、前記Ca含量及びMg含量から換算して、1つのカルボキシル基を有するゲランガムユニット 1 mol に対して、それぞれ $0.0937/1$ （モル比）

40 $[0.0469/1$ （当量比）]、 $0.0266/1$ （モル比） $[0.0133/1$ （当量比）]であった。

【0034】前記ゲランガムの1重量%水溶液 100 重量部に、酢酸カルシウムの 0.1 重量%水溶液 5 重量部を添加してドープを調製した。ドープをキャスティングマシーンに供給し、支持体上に乾燥後の厚みが $60 \mu\text{m}$ になるようにキャスティングして、 25°C で 2 日間乾燥させ、支持体から剥離して、さらに乾燥（ 50°C 、 2 時間）を行い、イオン架橋フィルムを得た。得られたフィルムについて、前記評価方法に従い、引張り破断強度を測定した。

50 【0035】フィルム中のカルボキシル基に対するカル

シウミイオンの当量比を変化させて、上記と同様に評価を行った。フィルム中のカルボキシル基に対する二価金属イオン（カルシウムイオン及びマグネシウムイオン）の当量比と引張り破断強度との関係を図1に示す。

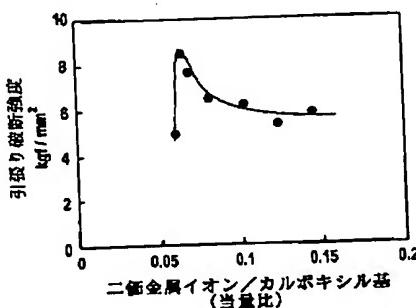
【0036】図1から明らかなように、実施例のフィルムは、フィルム中のカルボキシル基に対する二価金属イオンの当量比が0.064付近で引張り破断強度が最大値を示した。また、二価金属イオンの当量比が0.06

4付近では、前記二価金属イオンの当量比が0.060及び0.12付近のときに比べ、引張り破断強度が大幅に向かっている。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例で得られたフィルムにおける二価金属イオン（カルシウムイオン及びマグネシウムイオン）とカルボキシル基との当量比と引張り破断強度との関係を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 0 8 L 5:06

識別記号

F I

テーマコード (参考)